

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09236917 A**

(43) Date of publication of application: **09 . 09 . 97**

(51) Int. Cl

G03F 7/027
G03F 7/004
G03F 7/028
G03F 7/038

(21) Application number: **08067526**

(22) Date of filing: **29 . 02 . 96**

(71) Applicant: **TOAGOSEI CO LTD**

(72) Inventor: **NIITSUMA HIROSHI**

(54) **PHOTOPOLYMERIZABLE WATER-SOLUBLE
RESIN COMPOSITION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a compsn. for a liq. photoetching resist excellent in solubility to water and performance as a coating film.

SOLUTION: This compsn. contains a carboxyl

group-contg. (meth)acrylic copolymer having a wt. average mol.wt. of 3,000-20,000, 0-2.0meq/g-NV unsaturation equiv. and 0.5-3.0meq/g-NV acid value, enough org. amine or inorg. alkali compd. to neutralize 50-100% of the carboxyl groups in the (meth) acrylic copolymer, a water-soluble (meth)acrylate and a photopolymn. initiator as essential components.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-236917

(43)公開日 平成9年(1997)9月9日

(51)Int.Cl. ⁶		識別記号	庁内整理番号	F I		技術表示箇所
G 0 3 F	7/027	5 0 2		G 0 3 F	7/027	5 0 2
	7/004	5 0 1			7/004	5 0 1
	7/028				7/028	
	7/038	5 0 3			7/038	5 0 3

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平8-67526

(22)出願日 平成8年(1996)2月29日

(71)出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72)発明者 新妻 裕志

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(54)【発明の名称】 光重合性水溶性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 水に対する溶解性および塗膜性能に優れた、液状フォトリソレジスト用の光重合性水溶性の樹脂組成物が存在しないこと。

【解決手段】 A) 重量平均分子量が3,000~20,000、不飽和当量が0~2.0meq/g-NV、酸価が0.5~3.0meq/g-NVであるカルボキシル基含有(メタ)アクリル系共重合体; B) 上記(メタ)アクリル系共重合体のカルボキシル基の50~100%を中和するに足る有機アミンまたは無機のアリ化合物; C) 水溶性(メタ)アクリレート並びに D) 光重合開始剤を必須成分とする光重合性水溶性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) 重量平均分子量が3,000～20,000、不飽和当量が0～2.0meq/g-NV、酸価が0.5～3.0meq/g-NVであるカルボキシル基含有アクリル系共重合体および/またはメタクリル系共重合体；
B) 上記アクリル系共重合体および/またはメタクリル系共重合体のカルボキシル基の50～100%を中和するに足る有機アミンまたは無機のアルカリ化合物；
C) 水溶性アクリレートおよび/またはメタクリレート；
D) 光重合開始剤；を必須成分とする光重合性水溶性樹脂組成物。

*【請求項2】 水溶性アクリレートおよび/またはメタクリレートが、nの値が2～10であるn価の多価カルボン酸の1モルあたり、0.6n～3.0nモルの下記式〔1〕で示されるエポキシ樹脂と0.2n～5.0nモルのアクリル酸および/またはメタクリル酸とを使用し、かつ用いる前記多価カルボン酸のモル数にnを乗じた値と用いるアクリル酸および/またはメタクリル酸のモル数の和を、用いる前記エポキシ樹脂のモル数の1.6～2.4倍の範囲内にして反応させて得られる生成物であることを特徴とする、請求項1記載の光重合性水溶性樹脂組成物。

【化1】



(但し、式〔1〕において、R¹は他のオキシアルキレン基が付加されていても良いオキシエチレン基であって、これらの基の総数は1～10である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水溶性の光重合性樹脂組成物に関するものであり、特にプリント配線板の製造工程で使用される液状フォトエッチングレジストとして好適な樹脂組成物を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】プリント配線板の製造工程におけるエッチングレジストとしては、従来からスクリーンインキ、ドライフィルムレジストおよび電着レジスト等が使用されている。これらのうち、特に、プリント配線板における高密度化の要求に対応し得るレジスト材料は、微細パターン形成性に優れている電着レジストである。しかしながら、電着レジストは浴管理が煩雑であり、また初期の設備投資が大きい等の理由から広く普及するには至っていない。

【0003】これに対し、最近になって液状フォトレジストが注目されている。液状フォトレジストは、ドライフィルムレジストに比較してレジスト塗膜の膜厚を電着レジスト並みに薄くできるため、微細パターン形成性において電着レジスト並みかそれ以上の解像度が期待できる。さらに、電着レジストのような浴管理が不要であり、設備投資という面からも電着レジストよりも安価にできるため、これからの微細パターン形成法として有望である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の液状フォトレジストは有機溶剤を希釈溶剤として使用しているため、レジスト液自体や塗膜の乾燥工程において引火や火災等の危険性があった。また、レジスト液自体の運搬や保管においても消防法上の特別な措置を必要と

20 する等、取り扱い上の煩雑さがあった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来の液状フォトレジスト組成物の水溶性化について鋭意検討した結果、特定範囲の分子量、酸価および不飽和当量を有するカルボキシル基含有アクリル系共重合体および/またはメタクリル系共重合体（以下「カルボキシル基含有アクリル系共重合体」と総称する。）において、そのカルボキシル基の一定量以上を有機アミンまたは無機のアルカリ化合物で中和したものをレジスト組成物のバインダーポリマーとして使用することにより、レジストとしての諸特性に優れた光重合性水溶性樹脂組成物となることを見出した。

【0006】そして、当該樹脂組成物の必須成分として、各種の水溶性アクリレートおよび/またはメタクリレート（以下「(メタ)アクリレート」と称する。）を使用することにより、当該樹脂組成物の水溶性が一段と高まり、広いレジスト組成範囲において良好なレジスト性能を示すことを見出した。

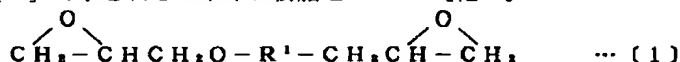
40 【0007】さらに、特殊な化学構造を持つ水溶性(メタ)アクリレートを使用すると、レジスト塗膜に適度な柔軟性を付与することができ、そのため現像後のレジストパターンの欠けや欠損が殆どなくなり、その結果、製品の歩留まりが著しく向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

50 【0008】すなわち第一の本発明は、A) 重量平均分子量が3,000～20,000、不飽和当量が0～2.0meq/g-NV（「NV」は「固型分当たり」の意味。）、酸価が0.5～3.0meq/g-NVであるカルボキシル基含有アクリル系共重合体；B) 上記アクリル系共重合体のカルボキシル基の50～100%

3

を中和するに足る有機アミンまたは無機のアルカリ化合物；C) 水溶性（メタ）アクリレート；並びにD) 光重合開始剤を必須成分とする光重合性水溶性樹脂組成物である。

【0009】第二の本発明は、前記第一の本発明における水溶性（メタ）アクリレートが、 n の値が2～10である n 価の多価カルボン酸の1モルあたり、0.6 n ～3.0 n モルの下記式〔1〕で示されるエポキシ樹脂と*



（但し、式〔1〕において、 R^1 は他のオキシアルキレン基が付加されていても良いオキシエチレン基であって、これらの基の総数は1～10である。）

【0010】

【発明の実施の形態】本発明で使用するカルボキシル基含有アクリル系共重合体は、重量平均分子量が3,000～20,000、不飽和当量が0～2.0meq/g-NV、かつ酸価が0.5～3.0meq/g-NVのものである。

【0011】重量平均分子量が3,000未満では、レジスト塗膜としてのエッチング液に対する耐性が不足し、また20,000を超えると、微細パターン形成性に悪影響を及ぼし現像後のパターンの裾ひき（スカム）が著しくなる。なお、所望の分子量のカルボキシル基含有アクリル系共重合体を得るためには、重合反応において、適宜ドデシルメルカプタン、メルカプトプロピオン酸のような連鎖移動剤を使用してもよい。

【0012】また、当該カルボキシル基含有アクリル系共重合体は、重合性の不飽和結合を必ずしも有している必要はないが、所望により適当な方法により重合性不飽和結合を導入させてもよい。但し、不飽和当量が2.0meq/g-NVを超えると、レジストとしての剥離特性に悪影響を及ぼし、剥離時間が非常に長くなるという不都合が生じる。

【0013】なお、当該カルボキシル基含有アクリル系共重合体への不飽和結合の導入は、以下に示すような種々の反応を利用した方法が適用できる。

①カルボン酸とエポキシの反応を利用する。

例えば、共重合体中のカルボキシル基にグリシジル基含有不飽和化合物を付加、あるいは共重合体中のエポキシ基に不飽和カルボン酸を付加する等。

②水酸基とイソシアネートの反応を利用する。

例えば、1分子中に重合性不飽和結合と水酸基とを有する化合物と、ジイソシアネート化合物との反応物を、当該カルボキシル基含有アクリル系共重合体中の水酸基と反応させる等。

【0014】また、該共重合体の酸価は、0.5meq/g-NV未満ではレジスト塗膜の未露光部（非重合部）のアルカリ溶解性（現像性）が低くなり良好なパタ

4

*0.2 n ～5.0 n モルのアクリル酸および/またはメタクリル酸（以下「（メタ）アクリル酸」と称する。）とを使用し、かつ用いる前記多価カルボン酸のモル数に n を乗じた値と用いる（メタ）アクリル酸のモル数の和を、用いる前記エポキシ樹脂のモル数の1.6～2.4倍の範囲内にして反応させて得られる生成物であることを特徴とする光重合性水溶性樹脂組成物である。

【化2】

ーンを得ることができず、一方、3.0meq/g-NVを超えると、逆に露光部（重合部）のアルカリ耐性が低下してやはり良好なパターンを形成させることができないのみでなく、パターンの裾ひきも発生し易くなるという弊害も生じる。

20 【0015】また、レジスト塗膜への要求性能として、パターンフィルムを使用して密着露光を行なう場合に塗膜のタック性が無いことが挙げられる。これに対し、当該カルボキシル基含有アクリル系共重合体のガラス転移点（以下「Tg」と称する。）は、レジスト塗膜のタック性に非常に大きな影響を及ぼすため、適当な範囲にあることが好ましい。しかしながら、塗膜のタック性については、当該光重合性水溶性樹脂組成物の他の成分である、水溶性（メタ）アクリレートのTgにも影響されるため、それらを総合的に判断して最適のTgを決める必要がある。一般に、Tgが高すぎると、レジスト塗膜のアルカリ溶解性（現像性）が低下するし、Tgが低すぎるとタック性が出るため、当該樹脂組成物のTgは30℃～100℃が好ましい。

30 【0016】このような、カルボキシル基含有アクリル系共重合体とは、（メタ）アクリル酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸を必須成分とし、これに（メタ）アクリル酸エステル、例えば（メタ）アクリル酸のメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ヒドロキシエチルまたはシクロヘキシル等の各エステル、或いはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドまたはメタクリルアミド等の他のアクリル系不飽和単量体を共重合させたもので、場合によりスチレン、酢酸ビニル等の他のビニル系不飽和単量体を共重合させてもよい。

40 【0017】上記カルボキシル基含有アクリル系共重合体は、その中に含まれるカルボキシル基の50～100%が有機アミンまたは無機のアルカリ化合物によって中和される。中和されるカルボキシル基の割合が50%に満たないと、水に対する当該樹脂組成物の溶解性が不十分となり沈降や分離が生じる。

50 【0018】上記カルボキシル基含有アクリル系共重合

体のカルボキシル基の50～100%を中和するのに足る有機アミンまたは無機のアルカリ化合物としては、一般に知られる種々の化合物が使用される。例えば、有機アミンとしてはトリエチルアミン等のアルキルアミン類、ジメチルアミノエタノール等のアルキルアルコールアミン類、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類等が挙げられ、無機のアルカリ化合物としては苛性ソーダ等のアルカリ金属水酸化物やアンモニア等が挙げられる。一方、光重合したレジスト塗膜が十分なアルカリ（現像液）耐性を有するためには、使用する有機アミンや無機のアルカリ化合物が、塗膜の乾燥工程において揮発することが好ましい。このため、使用する有機アミンまたは無機のアルカリ化合物は、上記に列挙したもの

のうちの、沸点が200℃以下であるものが好ましい。
【0019】第一の本発明における水溶性（メタ）アクリレートとしては、例えば、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジグリ *



（但し、式〔1〕において、 R^1 は他のオキシアルキレン基が付加されていても良いオキシエチレン基であって、これらの基の総数は1～10である。）

【0021】上記式〔1〕で示される2価のエポキシ樹脂において、 R^1 はオキシエチレン基またはオキシエチレン基とそれ以外のオキシアルキレン基からなる基であり、これらの基の総数は1～10である。これらの基の総数が10を超える場合には、得られる第二の本発明の樹脂組成物の硬化物の耐水性、強度、耐磨耗性が低下する。オキシエチレン基に付加されても良いその他のオキシアルキレン基としては、オキシプロピレン基、オキシブチレン基及びオキシヘキシレン基等が挙げられ、その付加の割合としては、30モル%以下が好ましい。30モル%を超える場合には、得られる化合物Aが不水溶性になる場合がある。2価のエポキシ樹脂は、2種以上を併用することもできる。

【0022】多価カルボン酸としては、価数 n が2～10のものを使用する。 n が1のものは、得られる（メタ）アクリレートの硬化物が3次元構造を有しないため、第二の本発明の樹脂組成物の硬化物は耐水性、耐溶剤性および耐磨耗性が劣り、他方 n が10を超えるものは、高粘度となり取扱いが困難となる。多価カルボン酸としては、炭素数4～20の脂肪族または芳香族多価カルボン酸を使用することが好ましい。脂肪族の多価カルボン酸の具体例としては、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、クエン酸、リンゴ酸およびブタンテトラカルボン酸（市販品としては、例えば新日本理化（株）製の商品名リカシッドBT-W等がある。）等が挙げられる。芳香族の多価カルボン酸

*シジリエーテルの（メタ）アクリル酸付加物、 N -アクリロイルモルホリン、 N 、 N -ジメチルアクリルアミド、 N -メチロールアクリルアミドおよび N -ビニルピロリドン等が挙げられる。またこれら化合物の縮合体（オリゴマー）も使用できる。

【0020】第二の本発明における水溶性（メタ）アクリレートは、さらに良好な性能を示すもので、 n の値が2～10である n 価の多価カルボン酸の1モルあたり、 $0.6n \sim 3.0n$ モルの下記式〔1〕で示されるエポキシ樹脂と $0.2n \sim 5.0n$ モルの（メタ）アクリル酸とを使用し、かつ用いる前記多価カルボン酸のモル数に n を乗じた値と用いる（メタ）アクリル酸のモル数の和を、用いる前記エポキシ樹脂のモル数の1.6～2.4倍の範囲内にして反応させて得られる生成物（以下「化合物A」と称する。）である。以下、化合物Aについて詳細に説明する。

【化3】

の具体例としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸およびピロメリット酸等が挙げられる。多価カルボン酸は、2種以上を併用することもできる。

【0023】化合物Aは、上記の n 価の多価カルボン酸1モルあたり、 $0.6n \sim 3.0n$ モルの式〔1〕で示されるエポキシ樹脂と $0.2n \sim 5.0n$ モルの（メタ）アクリル酸とを反応させる。前記多価カルボン酸1モルに対し、当該エポキシ樹脂が $0.6n$ モルに満たない割合で反応させると、得られる化合物Aの粘度が高くなり、場合によってはゲル化してしまい、他方 $3.0n$ モルを超えて反応を行う場合には、エポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸が付加したジ（メタ）アクリレートの含有割合が大きくなるため、本発明の樹脂組成物の硬化物がもろくなったり、該硬化物の基材に対する密着性が低下するという問題が生じる。

【0024】また、化合物Aにおいて、用いる前記多価カルボン酸のモル数に n を乗じた値と用いる（メタ）アクリル酸のモル数の和、即ち総カルボキシル基数は、式〔1〕で示されるエポキシ樹脂のモル数の1.6～2.4倍の範囲内でなければならない。総カルボキシル基数が、前記エポキシ樹脂のモル数の1.6倍に満たない場合には、化合物Aの粘度が高くなり、場合によってはゲル化することがあり、他方2.4倍を超える場合には、化合物A中に未反応の（メタ）アクリル酸が残存するため、臭気や皮膚刺激性が問題となったり、基材への硬化物の密着性が低下する。

【0025】化合物Aの好ましい製造方法の一例としては、攪拌機、温度計を備えた反応器に、多価カルボン酸、式〔1〕で示されるエポキシ樹脂、(メタ)アクリル酸および反応を円滑に行うための触媒を仕込み、または必要に応じて反応溶媒および/或いは(メタ)アクリロイル基のラジカル重合を抑制するための重合禁止剤を仕込み、所定時間加熱する方法がある。この場合、まず多価カルボン酸と式〔1〕で示されるエポキシ樹脂を反応させた後、(メタ)アクリル酸を添加して反応させることもできる。反応溶媒としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエンまたはキシレン等が挙げられる。付加反応を円滑に行うための触媒としては、トリエチルアミン、N、N-ジメチルベンジルアミン等の3級アミン、ジメチルアミン塩酸塩等の1、2級アミン、テトラブチルアンモニウムブロマイド等の各種4級アンモニウム塩、並びにトリフェニルホスフィン等の各種含リン化合物等が挙げられる。(メタ)アクリロイル基がラジカル重合するのを抑制するための重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテルまたはフェノチアジン等が挙げられる。

【0026】反応温度としては、60～140℃が好ましい。反応温度が60℃に満たない場合は反応が遅くなり、一方、140℃を超える場合は反応系が不安定になり、不純物が生成したり、ゲル化する場合がある。

【0027】本発明の光重合性水溶性樹脂組成物には、硬化時の架橋密度を高めることを目的として、前記の水溶性(メタ)アクリレート以外に必要に応じて非水溶性のエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物を併用してもよい。該化合物としては、1分子中に不飽和結合を2個以上有するものが好ましく、例えば、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートおよびペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、これら化合物の縮合体(オリゴマー)も使用できる。

【0028】有機アミンまたは無機のアルカリ化合物によって中和されたカルボキシル基含有アクリル系共重合体と、水溶性(メタ)アクリレート(或いは水溶性(メタ)アクリレートおよび非水溶性のエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物。)(以下、「水溶性(メタ)アクリレート等」と称する。)との配合割合については、それぞれの成分の不飽和当量、Tg、酸価等により異なるが、当該光重合性水溶性樹脂組成物を1として、有機アミンまたは無機のアルカリ化合物により中和されたカルボキシル基含有アクリル系共重合体が50～90重量%、水溶性(メタ)アクリレート等が10～50重量%であることが好ましい。水溶性(メタ)アクリレート等が10重量%未満では、本発明の樹脂組成物の硬化時の架橋密度が上がらず、50重量%を超えると硬化塗

膜の柔軟性が悪くなりいずれも好ましくない。

【0029】光重合開始剤としては、一般に知られている種々のものが使用できる。例えば、 α -アミノアセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンジル、ジフェニルジスルフィド、エオシン、チオニン、ジアセチル、ミヒラーズケトン、アントラキノン、チオキサントン、ベンゾフェノン等の各種の水溶性または非水溶性光重合開始剤が使用できる。光重合開始剤の好ましい使用量は、当該光重合性水溶性樹脂組成物を1として、0.1～10重量%の範囲である。また光重合開始剤を使用する際には、光重合増感剤を併用することもできる。

【0030】当該光重合性水溶性樹脂組成物を液状フォトエッチングレジストとして使用する場合には、適宜、水または水/有機溶剤混合溶媒に溶解させる。特に有機溶剤については、レジスト塗膜の塗装性の点からも配合することが好ましい。但し、有機溶剤配合によってレジスト組成物としての引火性が生じないように、その配合量を適宜調整する必要がある。そのため、使用する有機溶剤としては、当該光重合性水溶性樹脂組成物中のC)成分である水溶性(メタ)アクリレートおよびD)成分である光重合開始剤を溶解することができ、水に対する溶解性が高く、かつ引火点の高い種類が好ましい。

【0031】このような目的にあった有機溶剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類やそれらのアルキルエーテル類またはアルキルエーテルアセテート類；ブタノール、シクロヘキサノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール等のアルコール類；アセチルアセトン、ジアセトンアルコール等のケトン類；乳酸メチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル類等が挙げられ、これらは2種以上を併用しても構わない。

【0032】なお、上記の有機溶剤は、当該カルボキシル基含有アクリル系共重合体を合成する際の合成溶媒としても使用することができる。また、有機溶剤の使用量については、上記の液状フォトエッチングレジストの塗工方法に適するように、粘度や固型分濃度を参考にして適宜調整すればよい。

【0033】また、上記の液状フォトエッチングレジストには、必要に応じてさらに、界面活性剤、染料、密着性向上剤、柔軟性付与剤、レベリング剤または消泡剤等の各種添加剤を配合してもよい。これらの添加剤については、インキ、レジストまたは塗料等の分野で通常用いられているものを使用することができ、レジスト組成物中の固型分に対して30重量%以下で配合することが好ましい。

【0034】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて本発明を

より具体的に説明する。なお、以下の記載において「部」および「%」は、特にことわらない限り「重量部」および「重量%」を意味する。また、共重合体の酸価は、0.1Nの苛性ソーダ水溶液による滴定による測定結果を、また重量平均分子量はGPCによる測定結果をそれぞれ示す。

【0035】合成例1

メチルメタクリレート65部、イソブチルメタクリレート10部、ヒドロキシエチルメタクリレート10部、アクリル酸15部、アゾビスイソブチロニトリル0.7部およびドデシルメルカプタン2.5部からなる混合液を、窒素雰囲気下で温度80℃に保持したプロピレングリコールモノメチルエーテル40部に5時間かけて滴下した。その後1時間熟成し、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.3部およびプロピレングリコールモノメチルエーテル5部を加えて2時間熟成し、カルボキシル基含有アクリル系共重合体溶液を合成した。このカルボキシル基含有アクリル系共重合体は、酸価が2.1meq/g-NV、重量平均分子量が11,000、不飽和当量は0meq/g-NVであった。

【0036】合成例2

メチルメタクリレート70部、スチレン10部、2-エチルヘキシルメタクリレート5部、メタクリル酸15部、アゾビスイソブチロニトリル0.7部およびドデシルメルカプタン5部からなる混合液を、窒素雰囲気下で温度80℃に保持したジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート65部に5時間かけて滴下した。その後1時間熟成し、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.3部およびジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート5部を加えて2時間熟成した。この樹脂溶液に空気を吹き込みながら、グリシジルメタクリレート10部、触媒としてジメチルベンジルアミン1.5部、重合禁止剤としてヒドロキノン0.2部を加えて温度80℃で10時間反応させ、カルボキシル基含有アクリル系共重合体溶液を得た。このカルボキシル基含有アクリル系共重合体は、酸価が0.98meq/g-NV、重量平均分子量が8,000、不飽和当量は0.6meq/g-NVであった。

【0037】合成例3

ドデシルメルカプタンを11部とする以外は、合成例2と同様の組成と方法でカルボキシル基含有アクリル系共重合体溶液を得た。該共重合体の酸価は0.98meq/g-NV、重量平均分子量は4,000、不飽和当量は0.6meq/g-NVであった。

【0038】合成例4

メチルメタクリレート65部、イソブチルメタクリレート10部、ヒドロキシエチルメタクリレート10部、アクリル酸15部およびアゾビスイソブチロニトリル1.1部からなる混合液を、窒素雰囲気下で温度80℃に保持したプロピレングリコールモノメチルエーテル40部

に5時間かけて滴下した。その後1時間熟成し、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.4部およびプロピレングリコールモノメチルエーテル5部を加えて2時間熟成し、カルボキシル基含有アクリル系共重合体溶液を合成した。このカルボキシル基含有アクリル系共重合体は、酸価が2.1meq/g-NV、重量平均分子量が30,000、不飽和当量は0meq/g-NVであった。

【0039】合成例5

10 メチルメタクリレート5部、イソブチルメタクリレート10部、スチレン10部、2-エチルヘキシルメタクリレート15部、メタクリル酸60部、アゾビスイソブチロニトリル0.7部およびドデシルメルカプタン6部からなる混合液を、窒素雰囲気下で温度80℃に保持したジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート115部に5時間かけて滴下した。その後1時間熟成し、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.3部およびジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート5部を加えて2時間熟成した。この樹脂溶液に空気を吹き込みながら、グリシジルメタクリレート85部、触媒としてジメチルベンジルアミン1.5部および重合禁止剤としてヒドロキノン0.2部を加えて温度80℃で10時間反応させ、カルボキシル基含有アクリル系共重合体溶液を合成した。このカルボキシル基含有アクリル系共重合体は、酸価が0.70meq/g-NV、重量平均分子量が11,000、不飽和当量は3.1meq/g-NVであった。

【0040】合成例6

30 メチルメタクリレート80部、スチレン10部、2-エチルヘキシルメタクリレート5部、メタクリル酸5部、アゾビスイソブチロニトリル1.4部およびメルカプトプロピオン酸11部からなる混合液を、窒素雰囲気下で温度80℃に保持したジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート65部に5時間かけて滴下した。その後1時間熟成し、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.6部およびジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート5部を加えて2時間熟成した。この樹脂溶液に空気を吹き込みながら、グリシジルメタクリレート4部、触媒としてジメチルベンジルアミン1.5部および重合禁止剤としてヒドロキノン0.2部を加えて温度80℃で10時間反応させ、カルボキシル基含有アクリル系共重合体溶液を合成した。このカルボキシル基含有アクリル系共重合体は、酸価が0.30meq/g-NV、重量平均分子量が2,000、不飽和当量は0.6meq/g-NVであった。

【0041】合成例7

50 コハク酸59.0部(0.5モル)、共栄社化学(株)製エポライト200E(式[1]において、R¹は4個のエチレンオキサイド基を付加した基である。)380.0部(1.0モル)および反応触媒としてテトラブ

チルアンモニウムブロマイド5.1部を反応器に仕込んで、90℃で2時間攪拌した。さらにアクリル酸72.1部(1.0モル)および重合禁止剤としてハイドロキノン0.3部を仕込んだ後、110℃で10時間攪拌することにより水溶性アクリレートを得た。

【0042】合成例8

クエン酸(無水物)34.6部(0.18モル)、共栄社化学(株)製エポライト100E(式〔1〕において、R¹は2個のエチレンオキシド基を付加した基である。)207.6部(0.67モル)および反応触媒としてジメチルアミン塩酸塩3.0部を仕込んで90℃で2時間攪拌した。さらに、アクリル酸57.9部

(0.8モル)および重合禁止剤としてハイドロキノン0.3部を仕込んだ後、100℃で9時間攪拌することにより水溶性アクリレートを得た。

【0043】実施例1

合成例1のアクリル系共重合体溶液40部、ジベンタエリスリトールペンタアクリレート2部、ポリエチレングリコールジアクリレート6部およびα-アミノアセトフェノン2部を十分に混合溶解させ、さらに合成例1のアクリル系共重合体に含まれるカルボキシル基の90%を中和するのに必要なトリエチルアミン5.4部を添加し、光重合性水溶性樹脂組成物を得た。さらに、この組成物に水29部と青色染料(メチレンブルー)を配合して、NV約45%の液状フォトエッチングレジストを得た。

【0044】実施例2

合成例2のアクリル系共重合体溶液55部、トリメチロールプロパントリアクリレート4部、合成例7の水溶性アクリレート10部およびα-アミノアセトフェノン2.4部を十分に溶解させ、さらに合成例2のアクリル系共重合体に含まれるカルボキシル基の100%を中和するのに必要なジメチルエタノールアミン2.9部を添加し、光重合性水溶性樹脂組成物を得た。さらに、この組成物に水49部と青色染料(メチレンブルー)を配合して、NV約40%の液状フォトエッチングレジストを得た。

【0045】実施例3

合成例2のアクリル系共重合体溶液55部、合成例8の水溶性アクリレート14部およびα-アミノアセトフェノン2.4部を十分に溶解させ、さらに合成例2のアクリル系共重合体に含まれるカルボキシル基の100%を中和するのに必要なジメチルエタノールアミン2.9部を添加し、光重合性水溶性樹脂組成物を得た。さらに、この組成物に水49部と青色染料(メチレンブルー)を配合して、NV約40%の液状フォトエッチングレジストを得た。

【0046】実施例4

合成例3のアクリル系共重合体溶液を使用する以外は、実施例3と同様の組成にて配合し、NV約40%の液状

フォトエッチングレジストを得た。

【0047】比較例1

合成例2のアクリル系共重合体溶液55部、トリメチロールプロパントリアクリレート14部およびα-アミノアセトフェノン2.4部を十分に溶解させ、さらに合成例2のアクリル系共重合体に含まれるカルボキシル基の100%を中和するのに必要なジメチルエタノールアミン2.9部を添加し、光重合性水溶性樹脂組成物を得た。さらに、この組成物に水49部と青色染料(メチレンブルー)を配合して、NV約40%の液状フォトエッチングレジストを得た。

【0048】比較例2

合成例4のアクリル系共重合体溶液を使用する以外は、実施例1と同様の組成で配合し、NV約45%の液状フォトエッチングレジストを得た。

【0049】比較例3

合成例5のアクリル系共重合体溶液を使用する以外は、実施例2と同様の組成で配合し、NV約40%の液状フォトエッチングレジストを得た。

【0050】比較例4

合成例6のアクリル系共重合体溶液を使用する以外は、実施例2と同様の組成で配合し、NV約40%の液状フォトエッチングレジストを得た。

【0051】比較例5

実施例1において、トリエチルアミンの添加量を、合成例1のアクリル系共重合体に含まれるカルボキシル基の40%である2.4部にする以外は、同様の組成で配合し、NV約45%の液状フォトエッチングレジストを得た。

【0052】以上の実施例および比較例の各液状フォトエッチングレジストの性状と、レジストとしての性能評価結果を表1に示す。評価は、各レジスト組成物を、銅張積層板上にバーコーターにて10μm厚(乾燥80℃×10分後の厚み)に塗布し、ライン/スペース=30μm/30μmのパターンフィルムを使用して100mJ/cm²で密着露光、1%炭酸ソーダで現像することにより得たレジストパターンで行なった。パターン形成性はこのレジストパターンを電子顕微鏡で観察して評価した。エッチング耐性は、上記のレジストパターンを形成させた銅張積層板を50℃の塩化第2鉄スプレーでエッチングして評価した。剥離性は、50℃の3%苛性ソーダ水溶液での剥離性で評価した。

【0053】また、レジスト塗膜の柔軟性は、光硬化後の塗膜を基盤目状にカットしてからセロハンテープ剥離を行った後、各目の塗膜の様子を顕微鏡で観察して評価した。

◎：全ての目の塗膜端部に欠けおよび欠損なし。

○：一部の目の塗膜端部に欠けおよび欠損が僅かに発生。

△：全ての目の塗膜端部に欠けおよび欠損が僅かに発

生。

*【0054】

×：全ての目の塗膜端部に欠けおよび欠損が発生。

*【表1】

表1 各レジストの性状と評価結果

	レジスト性状	パターン形成性	エッチング耐性	剥離性	塗膜柔軟性
実施例1	良好	良好	良好	良好	○
実施例2	良好	良好	良好	良好	◎
実施例3	良好	良好	良好	良好	◎
実施例4	良好	良好	良好	良好	◎
比較例1	良好	良好	良好	良好	△
比較例2	良好	裾曳き 10 μ m	良好	やや長い	○
比較例3	良好	良好	良好	非常に長い	○
比較例4	良好	薄膜残り 表面粗れ	ピンホール発生	やや長い	△
比較例5	沈降	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能

【0055】

【発明の効果】本発明により得られる組成物は、水に対する溶解性が改良された光重合性水溶性の樹脂組成物である。さらに、特殊な化学構造を有する水溶性（メタ）アクリレートを使用することにより、液状フォトリソレジストとしてのパターン形成性、エッチング耐性、剥離性等の諸特性のみでなく、塗膜としての柔軟性

30 も改善され、現像後のレジストパターンの欠けや欠損が非常に減少し、そのため歩留まりが向上するという優れた性能を示す。このため、従来品よりも、安全性に優れ、レジストとしての性能が良好な液状フォトリソレジストを提供するという点で、工業的に価値が大きいものである。